

Charakterisierung von Anionenaustauschermembranen für den Einsatz in der alkalischen Wasserelektrolyse

Ein Forschungsaufenthalt in Prag unterstützt durch die ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik.

Philipp Haug

Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal

Die ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik gibt zur Förderung des internationalen Austauschs seit 2016 ein neues Forschungsstipendium für Promotionsstudenten aus. Hierbei wird der Aufenthalt von Doktoranden in einer ausländischen Arbeitsgruppe mit 3000 € unterstützt, wenn dieser die anzufertigende Promotionsarbeit bedeutsam unterstützt und mindestens zwei Monate andauert.

Im Rahmen meiner Promotionsarbeit beschäftige ich mich mit der experimentellen Untersuchung und mathematischen Modellierung der resultierenden Produktgasqualität in der alkalischen Wasserelektrolyse. Bisher wird der Betriebsbereich eines Wasserelektrolyseurs üblicherweise auf 10 bis 40 % der Nominallast begrenzt, da die Reinheit der entstehenden Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff unterhalb dieses Bereichs durch Kontamination mit dem jeweils anderen Gas signifikant absinkt. Zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische werden technische Anlagen daher bei der Überschreitung von 2 Vol.% H_2 in O_2 und umgekehrt sicherheitstechnisch abgeschaltet. Insbesondere bei der Kopplung eines Elektrolyseurs mit erneuerbaren Energiequellen können eine geringe Sonneneinstrahlung oder Windgeschwindigkeit deshalb zu einer Abschaltung der Anlage führen.

Mechanismen. Der Übertritt des Wasserstoffs und Sauerstoffs in die jeweils andere Halbzelle ist prinzipiell auf mehrere Mechanismen zurückzuführen. So werden die anodischen und kathodischen Elektrolitkreisläufe normalerweise zusammengeführt, um den Konzentrationsgradienten, welcher durch die elektrochemischen Reaktionen in der Elektrolysezelle verursacht wird, wieder auszugleichen. Dies führt jedoch dazu, dass im Elektrolyt gelöste Produktgase ebenfalls in die jeweils andere Halbzelle transportiert werden. Zudem stellen aber auch die Diffusion sowie die druckgetriebene Permeation der Gase durch den Zellseparator weitere mögliche Crossover-Mechanismen dar. Vor allem bei der Verwendung poröser Separatoren kann die Existenz eines Druckgradienten zu einem nennenswerten Fluss in die gegenüberliegende Halbzelle führen. Eine Reduktion dieses Mechanismus ist durch die Verwendung von Anionenaustauschermembranen erreichbar, welche selbst kein Porensystem aufweisen, da die Ionenleitfähigkeit durch eine Funktionalisierung der Membran sichergestellt wird.

Forschungsvorhaben. Die bisherigen Erkenntnisse, die ich während meiner Zeit am Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik in Clausthal erhalten hatte, stützten sich ausschließlich auf die Verwendung eines porösen Separators. Deshalb lag es nahe, nun auch das Verhalten von Anionenaustauschermembranen näher zu untersuchen. Insbesondere die hydraulische Permeabilität sowie die Elektrolyse-Performance derartiger Membranen stellten vor der Bewerbung auf das Stipendium ungeklärte Punkte dar.



Abb. 1. Winterliches Prag mit Blick auf die Moldau und die Karlsbrücke.

Bewerbung. Die Arbeitsgruppe von Prof. Karel Bouzek an der University of Chemistry and Technology in Prag (VŠCHT Praha) beschäftigte sich bereits seit einigen Jahren mit der Modellierung und experimentellen Charakterisierung von ionenleitenden Membranen in diversen Elektrolysetechnologien, weshalb es mir als idealer Ort für mein Vorhaben erschien. Daraufhin stellte Prof. Thomas Turek den Kontakt nach Prag her, wofür ich mich noch einmal herzlich bedanken möchte! Nachdem Prof. Bouzek mir schließlich innerhalb kürzester Zeit mitgeteilt hatte, dass ich meinen Plan dort gerne realisieren darf, bewarb ich mich auf das Stipendium der Fachgruppe Reaktionstechnik, über welches ich auf der letzten Reaktortechnik-Tagung in Würzburg erfahren hatte. Für die Bewerbung waren neben dem Lebenslauf, lediglich ein Empfehlungsschreiben des betreuenden Professors, eine Aufnahmebestätigung des aufnehmenden Betreuers sowie eine kurze Zusammenfassung des Forschungsvorhabens einzureichen, sodass dies nur mit geringem Aufwand verbunden war. Daraufhin erhielt ich bereits innerhalb eines Monats die Zusage für das Stipendium, welches ich für Januar bis März 2018 vorgesehen hatte.

VŠCHT Praha. Die VŠCHT ist mit ungefähr 4000 Studenten zwar eine der kleineren Universitäten in Prag, stellt aber die größte Universität der Tschechischen Republik mit dem Fokus auf chemische Themengebiete dar. Die Universität befindet sich im Stadtteil Dejvická und ist vom Stadtzentrum in etwa 10 Minuten sehr gut mit den öffentlichen Verkehrsmitteln zu erreichen, sodass mir eine lange morgendliche Anfahrt glücklicherweise erspart blieb. Die Arbeitsgruppe von Prof. Bouzek ist dem Department of Inorganic Technology zugeordnet, in welchem neben elektrochemischen Themengebieten, auch die Photokatalyse, heterogen-katalytische Prozesse und Mem-

branverfahren sowie nicht-katalytische, heterogene Reaktionen beforscht werden.

Arbeiten und Leben in Prag. Aufgrund der bisherigen Untersuchungen der Arbeitsgruppe »Elektrochemie« waren in den Laboren in Prag bereits alle erforderlichen Versuchsaufbauten und Analysemethoden vorhanden, die ich für die Charakterisierung von Anionenaustauschermembranen benötigt hatte. Für mich waren dabei insbesondere der Teststand zur Bestimmung der hydraulischen Permeabilität sowie die Versuchsanlage für die alkalische Wasserelektrolyse interessant. Für die Durchführung der geplanten Versuche wurden mir insbesondere drei Mitarbeiter des Departments zur Seite gestellt, die mir bei jeglichen Fragen und Problemen stets tatkräftig zur Hilfe eilten. Deswegen möchte ich an dieser Stelle Monika Draxselová, Jaromír Hnát und Roman Kodým noch einmal ganz herzlich für die fachliche Unterstützung und die gemeinsamen Abende in Prag danken, welche ohne einheimische Kenntnisse sicher teurer geworden wären!

Die erste Zeit in Prag nutzte ich zur experimentellen Bestimmung der hydraulischen Permeabilitäten des bisher eingesetzten porösen Separators sowie dreier mitgebrachter Membranen unterschiedlicher Dicken von 15, 40 und 90 µm. Der dazu verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 2 dargestellt. Das zu untersuchende Material (Sample) wurde hierbei in eine Testzelle eingesetzt, deren Zulauf mit einer vertikalen Wassersäule beaufschlagt wurde. Der Ausgang der Zelle war hingegen mit einer Vakuumpumpe verbunden, durch welche das Testexemplar mit unterschiedlichen Druckgradienten beaufschlagt werden konnte. Es zeigte sich hierbei, dass der poröse Separator im untersuchten Differenzdruckbereich von 100 - 600 mbar mit $K = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ eine um vier Größenordnungen höhere Permeabilität aufweist als die weiteren getesteten Membranen. Daraus lässt sich folgern, dass die druckgetriebene Permeation von Wasserstoff und Sauerstoff durch den Einsatz von Anionenaustauschermembranen in der alkalischen Elektrolyse tatsächlich reduziert werden kann. Jedoch muss in einem weiteren Schritt überprüft werden, inwiefern der diffusive Stoffübergang durch den Einsatz einer Membran beeinflusst wird.

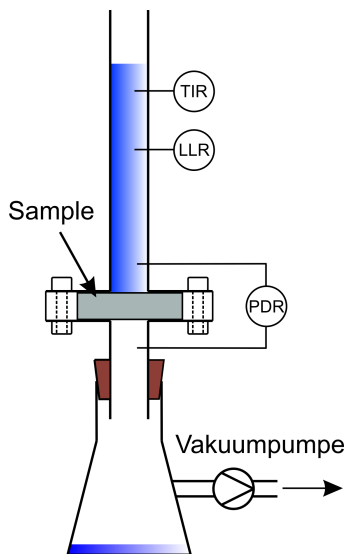


Abb. 2. Schema des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der hydraulischen Permeabilität von Separator- und Membranmaterialien.



Abb. 3. Alkalische Wasserelektrolysezelle und deren Einzelkomponenten.

Während der zweiten Hälfte meines Aufenthalts war ich dann mit der Ermittlung der Elektrolyse-Performance der unterschiedlichen Materialien beschäftigt. Die hierbei eingesetzte Elektrolysezelle ist auf Abb. 3 zu sehen. Als Elektroden wurden beidseitig Nickel-Schäume mit einer geometrischen Fläche von 4 cm^2 direkt auf den Separator bzw. die Membran aufgelegt, sodass eine »zero-gap«-Anordnung gewährleistet werden konnte. Der elektrische Strom wurde über Stromkollektoren aus vergoldetem Nickel zugeführt, welche ebenfalls direkt auf die Elektroden aufgespresst werden konnten. Mein Messprogramm sah vor, für jedes Material eine Strom-Spannungs-Charakteristik aufzunehmen, sowie einen Langzeitversuch bei konstanter Zellspannung und Impedanzspektren beim Gleichgewichtspotential und Elektrolysespannungen zwischen 1,5 und 2,0 V durchzuführen. Alle diese Versuche wurden bei einer konstanten Prozesstemperatur von 45°C und einer Kalilaugekonzentration von 10 und 30 Gew.% betrieben. Eine Auswahl der hierbei erhaltenen Messdaten ist in Abb. 4 dargestellt. Dabei zeigt sich einerseits, dass eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration von 10 auf 30 Gew.% eine signifikante Verbesserung der Elektrolyse-Performance bewirkt, was auf die Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen ist. Außerdem wird klar, dass mit dem porösen Separator unter den gegebenen Bedingungen die höchste Stromdichte erzielt werden kann. Es ist nun in zukünftigen experimentellen Untersuchungen zu überprüfen, unter Verwendung welches Separatormaterials, der Gesamtwirkungsgrad der Zelle, der neben der Elektrolyse-Performance auch durch den Crossover der Produktgase beeinflusst wird, maximiert werden kann.

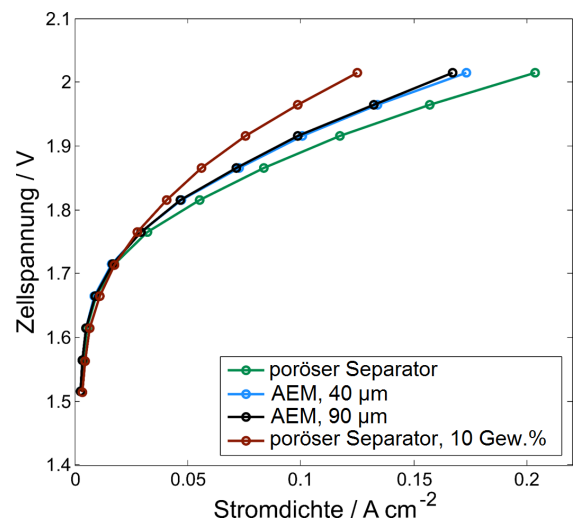


Abb. 4. Strom-Spannungs-Charakteristik unterschiedlicher Separatormaterialien bei einer Elektrolytkonzentration von 30 Gew. %.

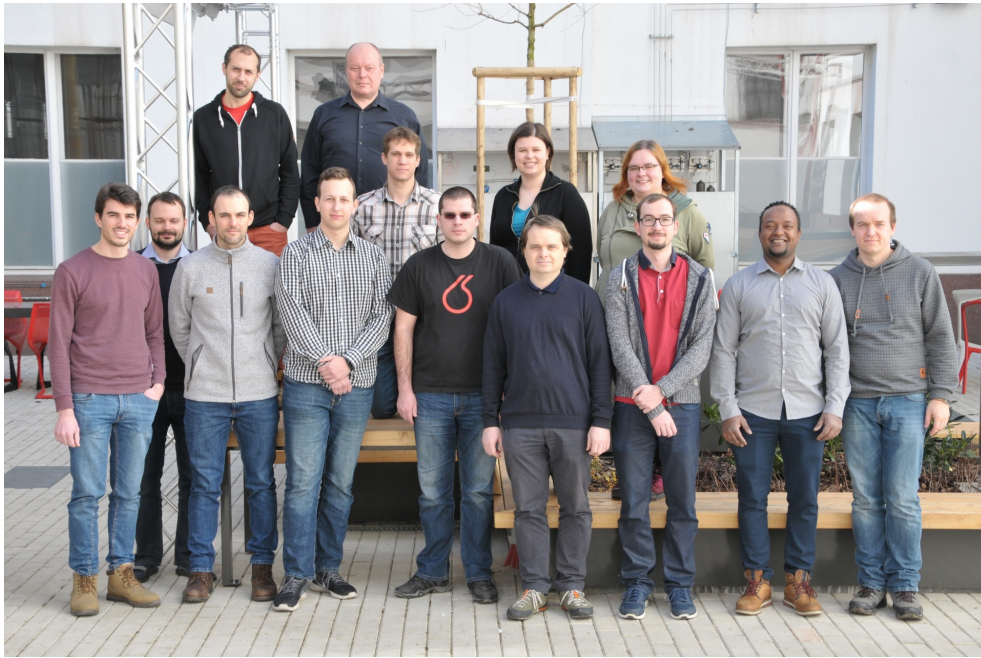


Abb. 5. Die Arbeitsgruppe »Elektrochemie« des Department of Inorganic Technology der VŠCHT Praha.

Zudem ist für die Zukunft geplant, ein bereits entwickeltes mathematisches Modell mit den in Prag erhaltenen Messdaten zu ergänzen, um letztendlich Aussagen über die Produktgasqualität eines mit erneuerbaren Energien betriebenen alkalischen Druckelektrolyseurs treffen zu können.

Danksagung. Zusammenfassend bleibt mir nur zu sagen, dass mein Aufenthalt in Prag für mich sowohl fachlich als auch persönlich ein voller Erfolg war und ich mich deshalb ausdrücklich bei der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik für die finanzielle Unterstützung meines Aufenthaltes bedanken

möchte, der andernfalls so nicht zustande gekommen wäre. Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Karel Bouzek und allen Mitarbeitern des Department of Inorganic Technology für die freundliche Aufnahme und die hilfreiche Unterstützung bei meinen Arbeiten sowie die zahlreichen Tipps für Unternehmungen in Prag. Zu guter Letzt geht mein Dank natürlich auch an Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek, der es mir ermöglicht hat, meine Promotion im Ausland fortzusetzen. Děkuji!